

FR 00 / 239

09/646880

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

DOCUMENT DE PRIORITÉ

COPIE OFFICIELLE

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **03 FEV. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **5-2-99**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 01406**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT
DATE DE DÉPÔT **05 FEV. 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Véronique RENOUS CHAN
SAINT -GOBAIN RECHERCHE
39, Quai Lucien lefranc
93300 AUBERVILLIERS

n° du pouvoir permanent 422-5/S-006 références du correspondant VR2 1999008 FR 01 48 39 59 54
téléphone

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☒ demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
S.A. au capital de 11 502 500 F
39, Quai Lucien-LeFranc - B.P. 135
93303 AUBERVILLIERS CEDEX
Tél : 01 48 39 59 00
Véronique RENOUS CHAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 VR2 1999008 FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 0 14 06

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES
POUR LA FABRICATION DE VERRE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

SAINT-GOBAIN VITRAGE
18, avenue d'Alsace
F-92400 COURBEVOIE
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

JEANVOINE Pierre
23, rue de Chambourcy
F-78300 POISSY - France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 5 FEVRIER 1999

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

S.A. au Capital de 51.582.500 F

39, Quai Lucien-Lefranc - B.P. 135
93303 AUBERVILLIERS CEDEX

☎ : 01.48.39.58.00

Véronique RENOUS CHAN
Pouvoir No. 422-5/S-006

5

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

10

L'invention concerne un procédé de préparation de certaines des
15 matières que l'on peut utiliser pour fabriquer du verre.

Dans le contexte de la présente invention, on comprend par
« matières premières » tous les matériaux, matières vitrifiables, minerais
naturels ou produits synthétisés, matériaux issus de recyclage du type
calcin etc..., qui peuvent entrer dans la composition venant alimenter un
20 four verrier. De même, on comprend par « verre » le verre au sens large,
c'est-à-dire englobant tout matériau à matrice vitreuse, vitrocéramique ou
céramique. Le terme de « fabrication » comprend l'étape de fusion
indispensable des matières premières et éventuellement toutes les étapes
ultérieures/complémentaires visant à affiner/conditionner le verre en
25 fusion en vue de sa mise en forme définitive, notamment sous forme de
verre plat (vitrages), de verre creux (flacons, bouteilles), de verre sous
forme de laine minérale (verre ou roche) utilisée pour ses propriétés
d'isolation thermique ou phonique ou même éventuellement de verre sous
forme de fils dits textile utilisés dans le renforcement.

30 L'invention s'intéresse tout particulièrement aux matières premières
nécessaires pour fabriquer les verres ayant une teneur significative en
alcalins, notamment en sodium, par exemple les verres de type silico-
sodo-calcique utilisés pour faire du verre plat. La matière première

actuellement la plus fréquemment utilisés pour apporter le sodium est le carbonate de sodium Na_2CO_3 , choix qui n'est pas dénué d'inconvénients. En effet, d'une part ce composé n'apporte que le sodium comme élément constitutif du verre, toute la partie carbonée se décomposant sous forme de dégagements de CO_2 lors de la fusion. D'autre part, il s'agit d'une matière première onéreuse, comparativement aux autres, car c'est un produit de synthèse, obtenu par le procédé Solvay à partir de chlorure de sodium et de calcaire, procédé imposant un certain nombre d'étapes de fabrication et assez peu économe en énergie.

10 C'est la raison pour laquelle différentes solutions ont déjà été proposées pour utiliser comme source de sodium non pas un carbonate mais un silicate, éventuellement sous forme d'un silicate mixte d'alcalins (Na) et d'alcalino-terreux (Ca) que l'on prépare préalablement. L'utilisation de ce type de produit intermédiaire a l'avantage d'apporter conjointement
15 plusieurs des constituants du verre, et de supprimer la phase de décarbonatation. Elle permet également d'accélérer la fusion des matières premières dans leur ensemble, et de favoriser leur homogénéisation en cours de fusion, comme cela est indiqué, par exemple, dans les brevets FR-1 211 098 et FR-1 469 109. Cependant, cette voie pose le problème de
20 la fabrication de ce silicate et ne propose pas de mode de synthèse pleinement satisfaisant.

L'invention a alors pour but la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication de ce type de silicate, qui soit notamment apte à assurer une production industrielle avec une fiabilité, un rendement et un coût
25 acceptables.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de fabrication de composés à base de silicates d'alcalins tels que Na, K et/ou à base de terres rares comme le cérium Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant aux alcalins et/ou aux terres rares des alcalino-terreux tels que Ca ou Mg. Ce procédé consiste à synthétiser ces composés par
30 conversion de silice et d'halogénure(s), notamment de chlorure(s), desdits alcalins et/ou desdites terres rares, du type NaCl , KCl ou CeCl_4 (et éventuellement des halogénures, notamment des chlorures d'alcalino-terreux, dans le cas des silicates mixtes), l'apport thermique nécessaire à

cette conversion étant fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).

On comprend ici sous le terme de « silice » tout composé contenant majoritairement de la silice (oxyde de silicium) SiO_2 , même s'il peut également contenir d'autres éléments, d'autres composés minoritaires, ce qui est tout particulièrement le cas lorsqu'on utilise des matériaux naturels du type sable.

On comprend ici par « brûleurs immergés », des brûleurs configurés de manière à ce que les « flammes » qu'ils génèrent ou les gaz de combustion issus de ces flammes se développent dans le réacteur où s'opère la conversion, au sein même de la masse des matières en cours de transformation. Généralement, ils se trouvent disposés de façon à affleurer ou à dépasser légèrement des parois latérales ou de la sole du réacteur utilisé (on parle ici de flammes, même s'il ne s'agit pas à proprement parlé des mêmes « flammes » que celles produites par des brûleurs aériens, pour plus de simplicité).

L'invention a ainsi trouvé une solution technologique particulièrement judicieuse pour parvenir à exploiter industriellement une transformation chimique déjà proposée par Gay-Lussac et Thénard, à savoir la conversion directe de NaCl en soude, faisant intervenir la réaction de NaCl avec de la silice à haute température en présence d'eau selon la réaction suivante :



le principe consistant à extraire la soude par formation du silicate, l'équilibre étant déplacé constamment dans le sens de la décomposition du NaCl parce que les deux phases ne sont pas miscibles.

Cette réaction posait jusqu'ici des problèmes de mise en œuvre considérables, liés à des difficultés pour réaliser un mélange intime des réactifs, et pour assurer leur renouvellement en cours de fabrication, liés également à des difficultés pour évacuer HCl sans qu'il réagisse à nouveau sur le silicate formé, pour extraire le silicate et pour parvenir à apporter l'énergie thermique suffisante.

Utiliser des brûleurs immergés pour apporter cette énergie thermique résout en même temps la plupart de ces difficultés.

En effet, avoir recours à un chauffage par des brûleurs immergés avait déjà été proposé pour assurer la fusion de matières vitrifiables pour faire du verre. On pourra par exemple se reporter aux brevets US-3 627 504, US-3 260 587 ou US-4 539 034. Mais y avoir recours dans le

5 contexte précis de l'invention, à savoir la synthèse de silicates à partir de sels, est extrêmement avantageux :

 ↳ ce mode de combustion génère en effet de l'eau, eau qui, on l'on vu plus haut, est indispensable à la conversion voulue. Grâce aux brûleurs immergés, on peut ainsi fabriquer in situ l'eau nécessaire à la conversion,

10 au moins en partie (même si, dans certains cas, un apport en eau complémentaire peut être nécessaire). On est aussi sûr d'introduire l'eau au sein même des autres produits de départ, à savoir la silice et le(s) sel(s) (on désignera par souci de concision sous le terme de « sels » tous les halogénures de type chlorures d'alcalins, de terres rares, et d'alcalino-

15 terreux éventuellement, utilisés comme réactifs de départ), ce qui est bien sûr propice à favoriser la réaction,

 ↳ par ailleurs, la combustion des brûleurs immergés provoque au sein des matières en cours de réaction de fortes turbulences, de forts mouvements de convection autour de chacune(s) des « flamme(s) » et/ou

20 de chacun des jets de gaz provenant de chacun des brûleurs. De fait, elle va donc assurer, au moins pour partie, un fort brassage entre les réactifs, brassage nécessaire pour garantir un mélange intime entre les différents réactifs, tout particulièrement ceux introduits sous forme solide (pulvérulente) comme la silice et le(s) sel(s),

25 ↳ les brûleurs immergés sont aussi particulièrement intéressants sur le plan strictement thermique, car ils apportent la chaleur directement là où elle est nécessaire, à savoir dans la masse des produits en cours de réaction, en minimisant donc toute déperdition d'énergie, et parce qu'ils sont suffisamment puissants, efficaces pour que les réactifs puissent

30 atteindre les températures relativement élevées nécessaires à leur fusion/à leur conversion, à savoir des températures d'au moins 1000°C, notamment de l'ordre de 1200°C,

 ↳ ils sont en outre un mode de chauffage particulièrement respectueux de l'environnement, en réduisant au minimum toute éventuelle émission de

gaz de type NO_x notamment.

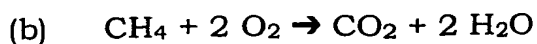
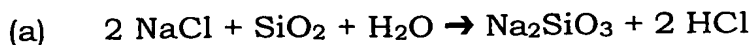
On peut donc conclure que l'efficacité de ces brûleurs à tous les niveaux (qualité du mélange, excellent transfert thermique, un des réactifs généré in situ) fait que la conversion est grandement favorisée, et cela sans qu'il y ait nécessairement besoin d'atteindre des températures extrêmement élevées.

Le comburant choisi pour alimenter le(s) brûleur(s) immergé(s) peut être simplement de l'air. De préférence, on privilégie cependant un comburant sous forme d'air enrichi en oxygène, et même sous forme substantiellement d'oxygène seul. Une forte concentration en oxygène est avantageuse pour différentes raisons : on diminue ainsi le volume des fumées de combustion, ce qui est favorable sur le plan énergétique et évite tout risque de fluidisation excessives des matières en cours de réaction pouvant provoquer des projections sur les superstructures, la voûte du réacteur où s'opère la conversion. En outre, les « flammes » obtenues sont plus courtes, plus émissives, ce qui permet un transfert plus rapide de leur énergie aux matières en cours de fusion / conversion.

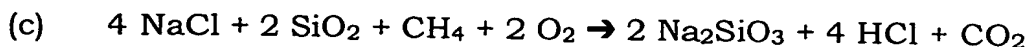
En ce qui concerne le choix du combustible pour le(s) brûleur(s) immergé(s), deux voies sont possibles, alternatives ou cumulatives :

- on peut choisir un combustible liquide du type fioul, ou gazeux du type gaz naturel (majoritairement du méthane), propane, hydrogène,
- on peut aussi utiliser un combustible sous forme solide contenant du carbone, par exemple du charbon ou tout matériau contenant des polymères hydrocarbonés, éventuellement chlorés.

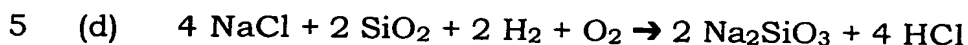
Les choix faits pour le comburant et le combustible des brûleurs immergés influent sur la nature des produits obtenus, mis à part les silicates. Ainsi, quand les brûleurs sont alimentés en oxygène et en gaz naturel, schématiquement les deux réactions suivantes se produisent : (en partant du cas de figure le plus simple où l'on veut faire du silicate de Na à partir de NaCl, mais on peut le transposer à tous les autres cas, où il s'agit de faire des silicates de K, de Ce, contenant Ca ou Mg, etc...) :



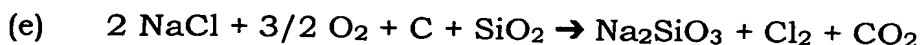
On peut regrouper ces deux réactions en une seule :



Quand on utilise un combustible de l'hydrogène plutôt que du gaz naturel, on n'a plus d'émission de CO_2 , la réaction globale s'écrit :



Quand on utilise un combustible sous forme solide, contenant du carbone, avec toujours un comburant sous forme d'oxygène, la réaction suivante s'écrit :



10 Cette fois, on ne produit donc plus du HCl , mais du chlore Cl_2 comme sous-produits de la conversion.

Il est donc clair de ces différentes réactions-bilans que la conversion envisagée par l'invention génère également des dérivés halogénés, tout particulièrement des dérivés chlorés valorisables comme HCl ou Cl_2 que
15 l'on retrouve dans les fumées de combustion. Deux voies d'utilisation sont possibles :

→ l'une consiste à les retraiter comme des effluents. On peut ainsi neutraliser HCl avec du carbonate de calcium CaCO_3 , ce qui revient à fabriquer du CaCl_2 , éventuellement valorisable (pour le déneigement des
20 routes par exemple),

→ l'autre voie consiste à considérer la conversion selon l'invention comme un moyen de fabriquer de manière industrielle HCl ou Cl_2 produits chimiques de base largement utilisés dans l'industrie chimique. (On peut notamment substituer le HCl ou le Cl_2 fabriqué selon l'invention au chlore
25 obtenu par voie électrolytique qui est nécessaire à la fabrication de polymères chlorés du type PVC, polychlorure de vinyle). Dans ce cas, il faut alors les extraire des fumées et établir ainsi une filière de production industrielle de HCl ou de Cl_2 , par exemple en implantant le dispositif de
mise en œuvre du procédé selon l'invention directement dans un site de
30 l'industrie chimique ayant besoin de ce type de produits chlorés. Valoriser ainsi les dérivés chlorés formés permet d'abaisser encore le coût des matières premières porteuses d'alcalins nécessaires à la fabrication du verre.

Un premier débouché pour les silicates fabriqués selon l'invention

concerne l'industrie verrière : ils peuvent se substituer, au moins pour partie, aux matières premières traditionnelles pourvoyeuses d'alcalins ou de terres rares, avec tout particulièrement en ce qui concerne le sodium, une substitution au moins partielle du CaCO_3 par Na_2SiO_3 . On peut donc
 5 employer les silicates de l'invention pour alimenter un four verrier, et ceci notamment de deux façons différentes :

→ la première façon consiste à traiter les silicates formés pour les rendre compatibles avec une utilisation en tant que matières premières vitrifiables pour four verrier : il s'agit donc de les extraire du réacteur et
 10 généralement de les mettre « à froid » en phase solide pulvérulente, notamment par une étape de granulation selon des techniques connues de l'industrie verrière. On a donc une déconnexion complète entre le processus de fabrication du silicate et le processus de fabrication du verre avec mise en forme appropriée, et stockage/transport éventuel du silicate
 15 formé avant qu'il n'alimente le four verrier,

→ la seconde façon consiste à utiliser le(s) silicate(s) formé(s) selon l'invention « à chaud », c'est-à-dire à utiliser un procédé de fabrication du verre incorporant une étape préalable de fabrication du silicate venant alimenter, encore en fusion, le four verrier. On peut ainsi fabriquer le
 20 silicate dans un réacteur connecté au four verrier, constituant un de ses compartiments « amont » par opposition à ses éventuels compartiments « aval » destinés à l'affinage/le conditionnement du verre une fois fondu.

Dans ces deux cas de figure, le four verrier peut être de conception traditionnelle (par exemple four à fusion électrique par électrodes
 25 immergées, four à brûleurs aériens fonctionnant avec des régénérateurs latéraux, four à boucle, et tout type de four connu dans l'industrie verrière incluant ainsi les fours à brûleurs immergés), avec éventuellement une conception et un mode de fonctionnement légèrement adaptés à un processus de fusion sans carbonate ou avec moins de carbonate que pour
 30 les fusions standards.

Il est à noter que certains silicates autres que le silicate de sodium sont également très intéressants à fabriquer selon l'invention. Ainsi, l'invention permet de fabriquer du silicate de potassium à partir de KCl , ce qui est, économiquement au moins, très avantageux comme matière

première porteuse de Si et de K pour fabriquer des verres dits « à alcalins mixtes », c'est-à-dire contenant à la fois Na et K. Ces verres sont notamment utilisés pour faire des écrans tactiles, des verres d'écran de télévision, des verres au plomb, des verres pour écran plasma de visualisation (« Plasma display Panel » en anglais).

De même, l'invention permet de fabriquer de façon plus économique des verres spéciaux contenant des additifs pour lesquels les chlorures sont moins chers que les oxydes. C'est le cas des terres rares comme le cérium : la présence d'oxyde de cérium conférant des propriétés anti-U.V. aux verres, et les terres rares de ce type rentrent aussi dans la composition de verres spéciaux à haut module élastique pour disque dur. L'invention permet ainsi d'avoir une matière première porteuse de Si et de Ce, le silicate de cérium, à un coût modéré.

Un autre avantage annexe de l'invention est que la silice introduite au départ subit lors de la conversion en silicate une certaine déferrisation car le chlorure de fer est volatil : le verre produit à partir de ce silicate, en utilisant au moins une certaine quantité de ce silicate aura donc tendance à être plus clair qu'un verre n'utilisant pas du tout ce type de silicate. Cela est esthétiquement intéressant, et tend à augmenter le facteur solaire du verre (dans une application « verre plat »).

Un second débouché pour les silicates fabriqués selon l'invention (à part être utilisés comme matières premières pour four verrier), plus particulièrement le silicate de soude, concerne l'industrie des détergents ; le silicate de soude Na_2SiO_3 entrant fréquemment dans la composition des lessives/détergents.

Un troisième débouché pour les silicates (et éventuellement les dérivés chlorés) formés selon l'invention concerne la préparation de silices particulières, désignées communément sous le terme de « silices précipitées » entrant par exemple dans la composition des bétons. On peut en effet opérer une attaque acide des silicates formés selon l'invention, avantageusement par l'acide chlorhydrique HCl qui a été également formé par la conversion selon l'invention, de manière à faire précipiter de la silice sous forme de particules ayant une granulométrie particulière : la dimension des particules visée est généralement nanométrique (1 à 100

nm par exemple).

Le chlorure de sodium également formé lors de la précipitation de la silice peut avantageusement être recyclé, en servant à nouveau de matière première pour la fabrication de silicate selon l'invention tout particulièrement. Il s'agit ici d'un prolongement de l'invention, où, partant d'une silice particulière de « grosse » granulométrie (de l'ordre du micron ou plus gros par exemple), on obtient à nouveau de la silice particulière mais de dimension de particule bien inférieure, ce contrôle et cette dimension de taille ouvrant la voie à des utilisations très variées dans des matériaux utilisés dans l'industrie.

Une autre application intéressante du procédé concerne le traitement de déchets chlorés, tout particulièrement de déchets chlorés et carbonés tels que des polymères chlorés (PVC, ...) la fusion par brûleurs immergés, selon l'invention, peut pyrolyser ces déchets, avec comme produits de combustion ultimes CO_2 et HCl , HCl pouvant être, comme on l'a vu précédemment, neutralisé ou valorisé tel quel. On peut noter que ces déchets peuvent aussi alors servir de combustible solide porteur de carbone, ce qui de fait peut permettre de diminuer la quantité de combustible à injecter au niveau des brûleurs. (Il peut s'agir d'autres types de déchets comme les sables de fonderie). La pyrolyse de ces différents déchets est là encore intéressante du point de vue économique, car leur coût de traitement par ailleurs nécessaire vient en déduction du coût de production des silicates selon l'invention. Plutôt qu'une pyrolyse véritable de déchets, il peut aussi s'agir de vitrification.

L'invention a également pour objet le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui comporte de préférence un réacteur équipé de brûleur(s) immergé(s) et d'au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou des halogénures sous le niveau des matières en fusion, notamment sous la forme d'une ou plusieurs enfourneuses à vis sans fin. On peut ainsi introduire directement au sein de la masse des produits en cours de fusion/réaction au moins ceux des réactifs de départ susceptibles de se vaporiser avant d'avoir le temps de réagir : on pense ici tout particulièrement au chlorure de sodium NaCl .

De préférence, les parois du réacteur, notamment celles destinées à

être en contact avec les différents réactifs/produits de réaction impliqués dans la conversion, sont munies de matériaux réfractaires doublés d'un garnissage de métal. Le métal doit être résistant vis-à-vis de différentes attaques corrosives, notamment ici de celles provoquées par HCl. On
5 privilégie donc le titane, un métal de la même famille ou un alliage contenant du titane. Avantageusement, on peut prévoir que tous les éléments à l'intérieur du réacteur en débouchant dans ce dernier soient à base de ce type de métal ou protégés superficiellement par un revêtement de ce métal (les enfourneuses, les brûleurs immergés). Il est préférable que
10 les parois du réacteur, et notamment aussi toutes les parties métalliques à l'intérieur de ce dernier soient associés à un système de refroidissement par circulation de fluide, du type boîte à eau. Les parois peuvent également être entièrement métalliques, sans ou avec très peu des réfractaires standards que l'on utilise pour la construction des fours
15 verriers.

Les parois du réacteur définissent par exemple une cavité sensiblement cubique, parallélépipédique ou cylindrique (base carrée, rectangulaire ou ronde). Avantageusement, on peut prévoir plusieurs points d'introduction des réactifs de départ, par exemple répartis de façon
20 régulière dans les parois latérales du réacteur, sous forme notamment d'un certain nombre d'enfourneuses. Cette multiplicité des points d'amenée permet de limiter la quantité de réactifs au niveau de chacun d'entre eux, et d'avoir un mélange plus homogène dans le réacteur.

Le réacteur selon l'invention peut aussi être équipé de différents
25 moyens de traitement des effluents chlorés, notamment de récupération ou de neutralisation d'effluents du type Cl_2 , HCl, et/ou de moyens de séparation dans les effluents gazeux des particules solides, notamment à base de chlorures métalliques. Ces moyens sont avantageusement disposés dans la (les) cheminées évacuant les fumées hors du réacteur.

30 Enfin, l'invention a également pour but un procédé d'élaboration de verre contenant de la silice et des oxydes d'alcalins du type Na_2O , K_2O ou des oxydes de terres rares du type CeO_2 , par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleurs immergés. Ici, l'invention réside dans le fait que les

matières premières porteuses d'alcalins du type Na, K, ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, desdits éléments, comme NaCl, KCl, CeCl₄. C'est ici le second aspect majeur de l'invention, où, en quelque sorte, tout se

5 passe comme si on fabriquait le silicate précédemment décrit « in situ » ,lors du procédé même de fusion des matières vitrifiables pour faire du verre. L'intérêt économique à remplacer tout ou partie, notamment, du carbonate de sodium par du NaCl est clair. On retrouve ici les mêmes avantages que ceux mentionnés plus haut, concernant la fabrication de

10 silicate indépendamment de celle du verre, à savoir notamment la moindre teneur en fer du verre, les valorisations possibles des dérivés (halogénés) chlorés produits, la pyrolyse ou vitrification de déchets éventuellement aptes par ailleurs à servir de combustible solide ...

L'invention sera ci-après détaillée à l'aide d'un mode de réalisation illustré par la figure suivante :

□ **figure 1** : une installation schématique pour fabriquer du silicate de sodium selon l'invention.

Cette figure n'est pas nécessairement à l'échelle et a été extrêmement simplifiée pour plus de clarté.

20 Elle représente un réacteur 1 comprenant une sole 2 de forme rectangulaire percée régulièrement de façon à être équipée de rangées de brûleurs 3 qui la traversent et pénètrent dans le réacteur sur une hauteur réduite. Les brûleurs sont de préférence recouverts de titane et refroidis à l'eau. Les parois latérales sont refroidies à l'eau également et comportent

25 un revêtement de réfractaires électrofondus 5 ou sont entièrement métalliques à base de titane. Le niveau 5 des matières en cours de réaction/fusion est tel que les enfourneuses à vis sans fin 6 introduisent les réactifs au niveau des parois latérales sous ce niveau.

La sole comportant les brûleurs peut avoir une épaisseur de

30 réfractaires électrofondus plus importante que les parois latérales. Elle est percée d'un trou de coulée 10 pour extraire le silicate.

La voûte 8 peut être une voûte plate suspendue constituée de matériaux réfractaires du type mullite ou zircone-mullite ou AZS (alumine- zircone-silice) ou de tout matériau céramique résistant à HCl et

ou NaCl. Elle est conçue de façon à être étanche aux fumées contenant du HCl : une solution non limitative pour garantir cette étanchéité consiste à utiliser une structure céramique en nid d'abeille constituée de pièces hexagonales creuses dans lesquelles on place un isolant. L'étanchéité est
5 alors réalisée entre les pièces à l'extrados, par un mastic basse température résistant à HCl. Elle protège ainsi la structure porteuse métallique. La cheminée 9 est également construite en matériaux résistants à HCl et NaCl (réfractaires en oxydes, carbure de silicium, graphite). Elle est munie d'un système de séparation des particules solides
10 qui sont susceptibles de condenser (chlorures métalliques) et d'une tour à récupération de HCl, qui ne sont pas représentés.

Une fois le silicate extrait du réacteur par le trou de coulée 10, il est acheminé vers un granulateur, non représenté, du type de ceux utilisé dans l'industrie verrière ou dans l'industrie du silicate de soude pour
15 lessive.

Le procédé a pour but de fabriquer un silicate très concentré en sodium, ce que l'on quantifie de manière connue par un rapport en mole de Na_2O par rapport au total ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) aux environ de 50%, en introduisant dans le réacteur par les enfourneuses un mélange de sable
20 (silice) et de NaCl. Ces deux réactifs peuvent être également introduits séparément, et peuvent avoir été éventuellement préchauffés avant introduction dans le réacteur.

De préférence, les brûleurs 3 sont alimentés par de l'oxygène et du gaz naturel ou de l'hydrogène.

25 La viscosité du mélange en cours de fusion/réaction et la vitesse de réaction élevée obtenue grâce à la technologie des brûleurs immergés permettent d'atteindre des tirées spécifiques élevées, pour donner un ordre de grandeur de par exemple au moins 10 tonnes/jour.

En conclusion, le procédé de l'invention ouvre une nouvelle voie de
30 fabrication à coût modéré de silicates, tout particulièrement de silicates de sodium, potassium, cérium. Il rentre également dans le contexte de la présente invention d'utiliser mutadis mutandi le même procédé pour fabriquer non plus des silicates alcalins ou de terres rares mais des titanates, des zirconates, des aluminates de ces éléments, (éventuellement

mélangés à des silicates).

On substitue ainsi au moins partiellement au silicium un métal, notamment appartenant aux métaux de transition et plus particulièrement de la colonne 4b du tableau périodique comme Ti, Zr ou
5 aux métaux de la colonne 3a du tableau périodique comme Al. L'avantage d'une telle substitution est que le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'attaque sélective de ces produits en solution aqueuse, notamment en utilisant l'acide chlorhydrique formé lors de la conversion, conduit à la précipitation de particules non plus de silice, comme mentionné plus haut
10 dans le texte, mais de particules d'oxyde métallique correspondant comme TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , généralement présentant des dimensions nanométriques comme lorsqu'on part de silice, et qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. On peut ainsi les employer en tant que charges dans des polymères, dans les bétons, les incorporer dans
15 des matériaux céramiques ou vitrocéramiques. On peut aussi exploiter leurs propriétés photocatalytiques : sont particulièrement visées les particules de TiO_2 (qui peuvent être incorporées dans des revêtements photocatalytiques à propriétés anti-salissures pour tout matériau architectural, vitrage, etc...).

20 Pour fabriquer selon l'invention ces titanates, zirconates, aluminates, on transpose directement le procédé décrit plus haut pour obtenir les silicates, en partant d'halogénures du type NaCl et des oxydes métalliques des métaux impliqués (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ...).

Alternativement, on peut utiliser comme produit de départ de la
25 conversion porteur du métal directement l'halogénure dudit métal et non plus son oxyde. Il peut notamment s'agir de chlorure comme TiCl_4 , ZrCl_4 , AlCl_3 (on peut également choisir comme produits de départ porteurs du métal un mélange d'oxyde et de chlorure dudit métal). Dans ce cas, la matière porteuse d'alcalins peut être le même halogénure du type NaCl
30 utilisé pour faire du silicate, ce sel pouvant être éventuellement complété ou remplacé par de la soude quand c'est l'alcalin sodium qui est impliqué.

Tout comme pour le cas de la « silice précipitée », ce prolongement du procédé selon l'invention peut ainsi être vu comme un moyen de modifier, notamment d'abaisser la dimension des particules d'un oxyde

métallique, de façon à lui ouvrir d'autres applications dans des matériaux industriels.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés à base de silicate(s) d'alcalins tels que Na, K et/ou de terres rares telles que Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant le(s) alcalin(s) et la (les) terre(s) rare(s) avec des alcalino-terreux tels que Ca, par conversion de silice et d'halogénures, notamment de chlorure(s), desdits alcalins et/ou desdites terres rares et/ou desdits alcalino-terreux, tels que NaCl, KCl, CeCl₄, **caractérisé en ce que** l'apport thermique nécessaire à la conversion est fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un comburant sous forme d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un combustible sous forme de gaz naturel, de fioul ou d'hydrogène et/ou en ce qu'on amène à proximité dudit (desdits) brûleur(s) du combustible sous forme solide, notamment contenant des matières carbonées à base de polymères, éventuellement chlorés, ou à base de charbon.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) assure au moins pour partie le brassage de la silice et du (des) halogénure(s).
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) génère au moins pour partie l'eau nécessaire à la conversion.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conversion génère également des dérivés halogénés, notamment des dérivés chlorés valorisables comme HCl ou Cl₂.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** traite le(s) silicate(s) formé(s) pour le (les) rendre compatible(s) avec une utilisation en tant que matière(s) première(s) vitrifiable(s) pour four verrier, traitement comportant notamment une étape de granulation.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le(s) silicate(s) formé(s) alimente(nt) à chaud un four verrier.
9. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des

revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un réacteur (1) équipé de brûleur(s) immergé(s) (3) et au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou du (des) halogénure(s) sous le niveau des matières en cours de fusion, notamment sous la forme d'enfourneuse(s) (6) à vis sans fin.

10. Dispositif selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les parois (2, 4) du réacteur (1) notamment celles destinées à être en contact avec les différents réactifs/produits de réaction impliqués dans la conversion sont munies de matériaux réfractaires par exemple de type électrofondu ou de matériaux réfractaires doublés d'un garnissage de métal du type titane ou sont à base de ce type de métal, et sont de préférence associées, au moins pour les parois latérales (4), à un système de refroidissement par circulation de fluide du type eau.

11. Dispositif selon la revendication 9 ou la revendication 10, **caractérisé en ce que** les parois du réacteur (1) définissent une cavité sensiblement cubique, parallélépipédique ou cylindrique.

12. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** le réacteur (1) est équipé de moyens de traitement des effluents chlorés, notamment des moyens de récupération de HCl ou Cl₂ ou de neutralisation de HCl et/ou de moyens de séparation dans les effluents gazeux de particules solides, par exemple à base de chlorure métallique.

13. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des matières premières vitrifiables pour la fabrication de verre.

14. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des matières premières, notamment du silicate de sodium Na₂SiO₃, pour la fabrication de détergents.

15. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des matières premières, notamment du silicate de sodium Na₂SiO₃, pour la fabrication de silice précipitée.

16. Procédé d'obtention du verre contenant de la silice et des oxydes d'alcalins du type Na₂O, K₂O ou des oxydes de terres rares du type CeO₂

par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleur(s) immergé(s), **caractérisé en ce que** les matières vitrifiables porteuses d'alcalins du type Na, K ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous

5 forme d'halogénures, notamment de chlorures desdits éléments, tels que NaCl, KCl, CeCl₄.

